

フェムト秒レーザ照射されたCaF₂のTLおよびTSEE

田中 武雄*, 木戸 健**, 綿谷 至弘***, 安元 培***, 福田 和悟****

Thermoluminescence and Thermally Stimulated Exoelectron Emission from CaF₂
Single Crystal Irradiated with Near-infrared Femtosecond Laser

TANAKA Takeo*, KIDO Takeshi**, WATAYA Yoshihiro*** and
YASUMOTO Tsuchika***, FUKUDA Yasunori****

Abstract

A study on thermoluminescence (TL) and thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) has been performed for CaF₂ single crystal irradiated by a femtosecond (fs) near-infrared laser. Focused laser pulses with approximately 250 fs duration and with a wavelength of 780 nm have been used to excite the electrons of CaF₂ sample. The result indicates that the intensities of TL and TSEE glow spectra depend on the fs laser beam energy. The CaF₂ sample irradiated with non-thermal processing also shows a TL glow spectrum although the peak intensities are weaker than in the case of thermal processing. It may be suggested that TL glow is attributed to trapped electrons in defects of the CaF₂ crystalline which is excited by multiphoton absorption and/or multiple-stage reaction.

Key words: Femtosecond laser processing, Thermoluminescence (TL), Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE), CaF₂, Non-thermal processing, Multiple-stage reaction

フェムト秒レーザ加工, 熱刺激蛍光 (TL), 熱刺激エキソ電子放射 (TSEE),
フッ化カルシウム (CaF₂), 非熱加工, マルチステージ反応

平成24年12月18日 原稿受理

*大阪産業大学 工学部 機械工学科

**元大阪産業大学 大学院工学研究科 アントレプレナー専攻

***大阪産業大学 大学院工学研究科 アントレプレナー専攻

****元大阪産業大学 人間環境学部 生活環境学科

1. はじめに

近年、極短光パルス発生とその増幅技術の進展により、フェムト秒レーザが用いられるようになってきた¹⁻³⁾。フェムト秒レーザの特徴は、超高速性と超高強度電界にある。例えば、エネルギー $300\text{ }\mu\text{J}$ 、パルス幅 100fs のフェムト秒パルスレーザを直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ に集光させると、レーザ光強度は 10^{15} W/cm^2 にもなるとされている⁴⁾。さらに、このような高強度レーザを絶縁体や半導体に照射すると、多光子吸収過程により価電子帯にある電子の伝導帯への遷移がおこると考えられ、熱的影響が無視できる非熱的過程による加工に期待がよせられている⁴⁾。なお、フェムト秒とは、 10^{-15} 秒（1000兆分の1秒）のことである。

筆者らはこれまでに、希土類元素を不純物添加した CaF_2 基材料の熱ルミネッセンス（TL: Thermoluminescence）および熱刺激エキソ電子放射（TSEE: Thermally Stimulated Exoelectron Emission）現象について調べてきた。そして、焼き入れ時の冷却速度がTLおよびTSEEグロー強度に影響し、急速冷却した場合には強いTLグローを示すことを明らかにした。さらに、その研究では、UV線（Ultraviolet ray：紫外線）照射による一次励起の場合に、 CaF_2 基材料のバンドギャップ・エネルギーよりも低いエネルギーのUV線による励起でも発光するTLグローは、UV光が価電子帯にある電子をマルチステージ反応により伝導帯へ遷移させる効果があることを報じた⁵⁾。このことから、上述のフェムト秒レーザ照射による多光子吸収過程については、UV照射と同等あるいはそれ以上にマルチステージ反応を引き起こす可能性があり、TLおよびTSEE放射現象を調べる上で大変興味のあることである。

そこで本報では、フェムト秒レーザ照射時の照射フルーエンスを変化させることにより、熱加工を行った場合と、閾値以下のフルーエンスによる非熱加工の場合とでTLおよびTSEEグローがどのように変化するかを調べたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

本研究では、サイバーレーザー（株）製高出力フェムト秒レーザ装置FS Ifritを用いた。シードレーザはIMRA Femtolite、波長は 780nm 、レーザパルス幅は 250fs 、出力は 1 W 、繰り返し周波数は 1 kHz 、パルスエネルギーは 1 mJ である。レーザ照射には光学顕微鏡をベースにした3D加工機を使用し、レーザ集光には焦点距離 4.5mm のレンズを用い、試料への照射エネルギーはTHOLABS製減光（ND）フィルターを用いて調整した。

フェムト秒レーザ光を室温で照射した CaF_2 単結晶試料について、図1に示すTL/TSEE同時測定装置を用いて、TL発光とTSEE放射の測定を行った。TL/TSEE測定時の熱刺激は、室温から 800K までの温度範囲で 20K/min の加熱により行った。用いた装置は、 2π 型ガスフローカウンタおよび光電子増倍管フォトンカウンティングユニットを備えたもので、ガスフローにはQガス（Quenching Gas: He 99% + iso- C_4H_{10} 1%混合ガス）を用いた。

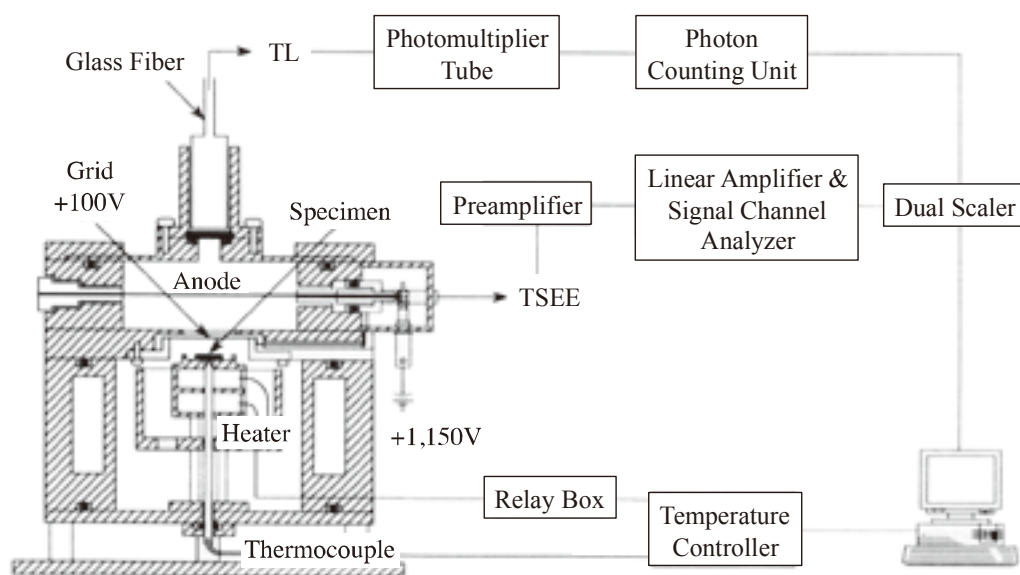


図1 TL/TSEE 同時測定装置の概略図

なお、フェムト秒レーザ照射の場合と比較するために、Cu-K α 線源によるX線照射（波長約0.154nm）および低圧水銀灯による紫外線（UV: Ultraviolet ray）照射（波長約253.7nm）を室温で一次励起し、上記と同様の手順でTLおよびTSEE測定を行った。

また、CaF₂単結晶試料について、島津製作所製分光蛍光光度計RF-5300PCを使用して蛍光スペクトル測定を行った。

3. 結果および考察

図2に、フェムト秒レーザ照射によるTLおよびTSEE放射への影響を比較するために、X線およびUV線により一次励起されたCaF₂単結晶からのグロー曲線を示す。この結果から、X線（破線表示）による一次励起では、本研究に用いたCaF₂単結晶については、360K近傍で強いTLグローが観測され、435Kおよび530K近傍でも比較的弱いTLグローが観測された。また、UV線（点線表示）による一次励起では、X線照射の場合と比べて微弱なTLグローが観測された。このUV線照射の場合には、図中において10倍の強度に拡大して表示した曲線に見られるように、バラツキはあるもののX線励起の場合のグローとほぼ対応する温度においてグローピークが観測された。なお、それぞれの照射の場合に現れる最も強いピークは、X線の場合には最も低温側に現れたが、UV線の場合には最も高温側に現れた。これは、形成した発光中心が、X線の場合には表面層での形成が支配的であるが、UV線の場合には表面層よりもより内部の深い位置での形成が支配的であることを示唆している。

一方、TSEEグローについては、X線照射（破線表示）の場合には、440Kおよび550K近傍

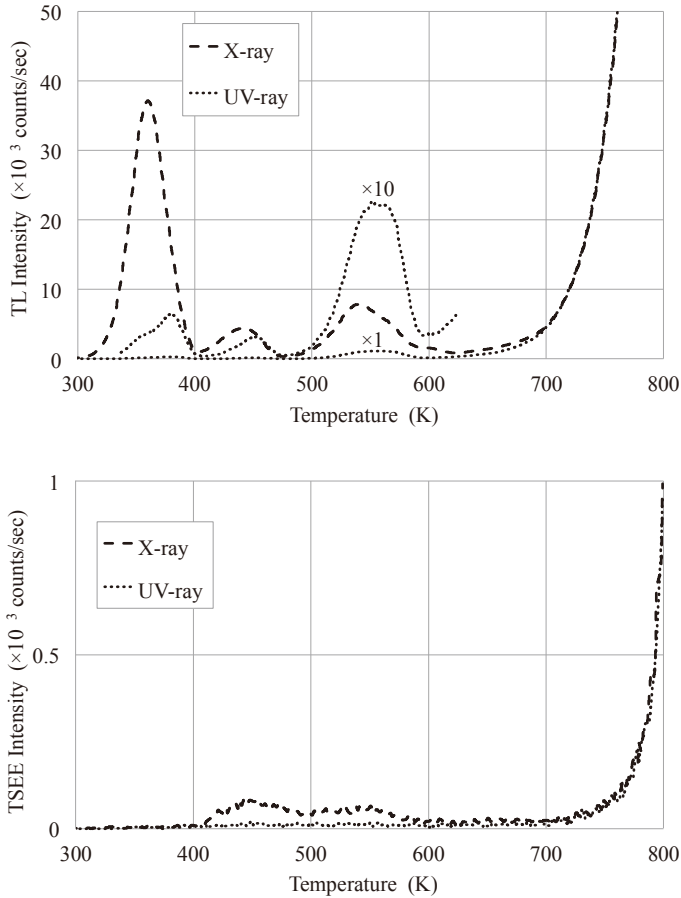


図2 Cu-K α 線源によるX線照射（波長約0.154nm）および低圧水銀灯による紫外線（UV: Ultraviolet ray）照射（波長約253.7nm）を用いて一次励起したCaF₂単結晶試料からのTL（上）およびTSEE（下）グロー曲線

に微弱なピークを示した。UV線照射（点線表示）の場合には、明確なTSEEグローは観測できなかった。

なお、TLグロー曲線に見られる650K近傍からの急激な曲線の立ち上がりは、試料および測定装置試料室内壁の温度が高温になったためにおこる黒体放射によるものであり、TL発光とは異なる。同様に、TSEE曲線に現れている750Kよりも高温度における曲線の上昇は、試料が大きな熱エネルギーを得たことにより電子を放射する熱電子型放射のシグナルである。

図3に、フェムト秒レーザ照射したCaF₂単結晶表面の光学顕微鏡写真を示す。(a) および(b)は、熱加工された部位の表面であり、それぞれの加工時のレーザエネルギーは、(a) 約100mJ/cm²および(b) 約3 mJ/cm²である。(a)に見られる櫛状の線状模様がフェムト秒レー

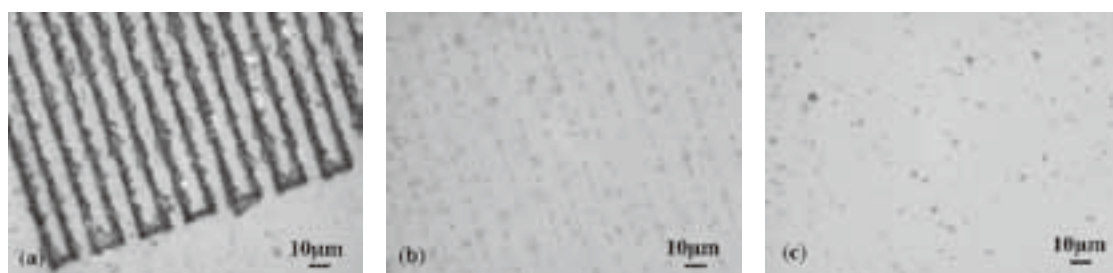


図3 フェムト秒レーザー照射（波長約780nm）によるCaF₂単結晶試料表面の加工痕。(a)は熱加工（閾値以上の領域で加工）した場合，(b)は閾値近くでの熱加工，(c)は非熱加工（閾値以下の領域で加工）した場合の光学顕微鏡写真である。

ザ光をスキャン照射した場合の加工痕である。この加工痕の状況から，約100mJ/cm²の高エネルギー領域では，CaF₂単結晶表面で高温による溶融と，急激な加熱冷却による微細な割れが発生したことがわかる。また，(b)のように約3 mJ/cm²の比較的弱いエネルギーでもわずかに加工痕が認められ，CaF₂単結晶表面には熱加工による構造変化が生じていることが示唆される。(c)は，約1.3mJ/cm²の比較的弱いエネルギーで照射した場合であり，光学顕微鏡下では加工痕の存在は観察されなかった。このことから，このエネルギー領域では，非熱加工が行われることが示唆される⁶⁻⁹⁾。本実験条件下では，閾値は1.3～3 mJ/cm²の間にあるものと思われる。

図4に，前図3に示した(b)約3 mJ/cm²および(c)約1.3mJ/cm²エネルギーでフェムト秒レーザー照射したCaF₂単結晶からのTLおよびTSEEグロー曲線を示す。

熱加工された試料のTLグロー曲線（上図の破線）には，前図2に示したX照射されたCaF₂単結晶試料のグローにはほぼ対応する350K，440Kおよび525K近傍にピークが観測された。また，550K，600Kおよび630K近傍に，X線照射の場合には明確に認められなかった温度において比較的大きなサブピークが観測された。同試料のTSEEグロー曲線（下図の破線）には，350K，450Kおよび600K近傍にピークが観測された。

なお，強度は必ずしも対応していないが，350Kおよび440K近傍のTLグローピーク温度とTSEEグローピーク温度が対応しており，また，500～670Kの温度範囲にある525K，550K，600K等のTLグローピークに対しては，600Kにピークをもつ幅広いTSEEが対応していると考えられることから，観測されたTSEEグローは，TL発光に伴うオージェ効果等によるものと考えられる。

一方，非熱加工試料のTLグロー曲線（上図の実線）には，熱加工試料と比較するとグローピーク強度は低下しているが，熱加工の場合と同一温度に3つの主ピークと3つのサブピーク成分が認められる。このTLグローの特徴から，非熱加工の際にも，熱加工により発生する欠陥の

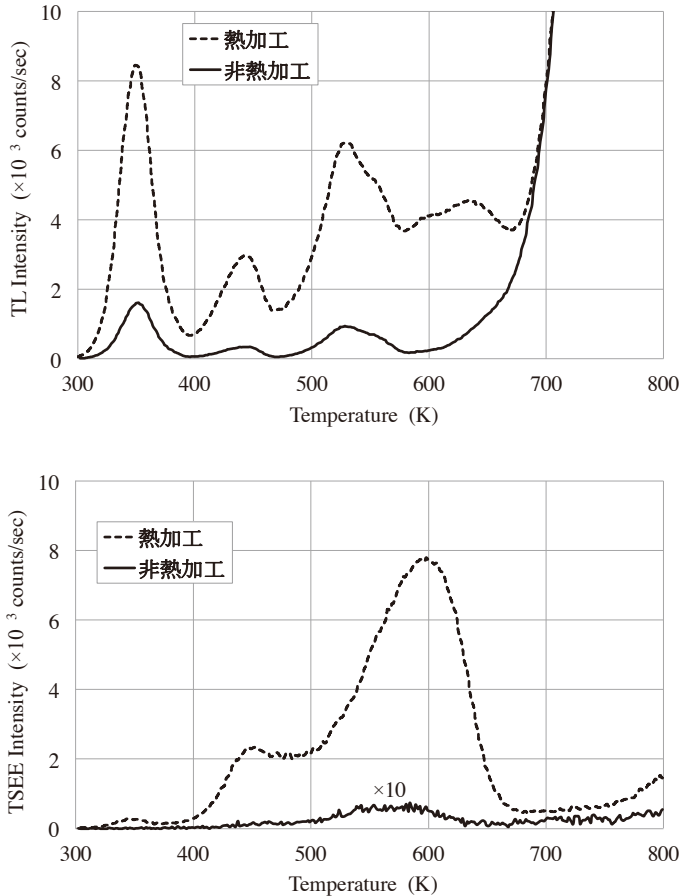


図4 フェムト秒レーザ照射（波長約780nm）を用い、熱加工および非熱加工の場合のCaF₂単結晶試料からのTL（上）およびTSEE（下）グロー曲線

生成による発光がおこることがわかる。

非熱加工試料のTSEEグロー曲線（下図の実線）には、微弱なグローが見られるが、熱加工の場合ほどの顕著な放射は見られなかった。このことから、非熱加工の際には、TL発光は生じるが、TSEE放射は殆ど生じないことがわかる。

図5に、CaF₂単結晶について測定した分光蛍光スペクトルを示す。図の左側に励起スペクトルを、右側に233nmの励起光により現れた蛍光スペクトルを示す。この結果は、CaF₂単結晶に233nmのUV光を照射している際に、372nmの波長を主成分とする蛍光が放射されていることを示している。本研究で一次励起に用いた低圧水銀ランプと同等の波長（254nm）で励起した場合も同様の蛍光スペクトルを示した。

このことは、前図2に示したUV線照射されたCaF₂単結晶に見られたTLグローは、発光強度

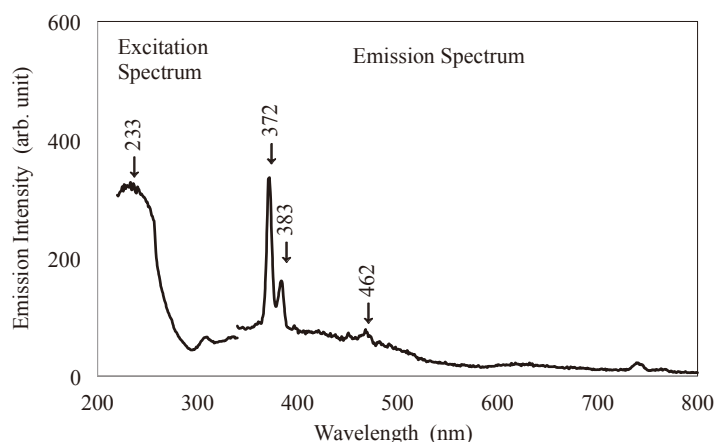


図5 CaF₂単結晶試料の蛍光分光スペクトル

は微弱であるが、水銀ランプにより一次励起された電子がFセンターなどの発光中心にトラップされて準安定状態にあることを明確に示唆している。そのトラップされていた電子は、一次励起が遮断された後の熱刺激（加熱）プロセスにおいて、ホールと再結合して基底状態に準位を下げる際にTL発光を示したものである。

Görllingら^{9, 10)}は、約12eVもの大きなバンドギャップを有するCaF₂が、193nm (6.42eV) のDUVで2光子吸収を示すことを報告している。また、Tsujiyoshiら¹¹⁾は、298KにおけるCaF₂のバンドギャップエネルギーが11.8eVであり、253–207nm (4.9–6.0eV, 15ns) の波長の光で2光子吸収が起こることを報告している。また、Pearl¹²⁾らは、波長範囲2300–3300nmの200fsパルスレーザをSiに照射した際に、3光子吸収が生じることを報告している。また、Hwangら¹³⁾は、800nmの近赤外のフェムト秒レーザ (83fs) を用い、Siに2光子吸収が起こることを報告している。その他、近赤外光を用いた場合の多光子吸収が生じることを扱った報告は多数ある¹⁴⁾。

上記の報告は、レーザ光が照射されている際に放出される蛍光に関する研究であるが、本研究で対象としているのは、レーザ光による一次励起を遮断した後、数分の時間経過後、加熱（熱刺激）を受ける際に放出される熱刺激蛍光である。しかしながら、本研究の励起過程は、上記報告と同様の現象が起こっていると考えられる。

これらのことから、本研究で扱うTL発光のための励起過程は図6の模式図に表される。本研究で用いた低圧水銀灯の波長253.7nm (4.89eV) から、CaF₂のバンドギャップエネルギー（約12eV）を越えて励起させるには、3光子吸収を要する。これに比べ、Cu-K α の波長0.154nm (8.05keV) から、X線の場合には、1光子で励起することがわかる。

一方、本研究に用いたフェムト秒レーザの波長780nm (1.59eV) から、約12eVのバンドギャップを励起させるために8光子吸収を要することになる。しかしながら、実験に供した単結晶に

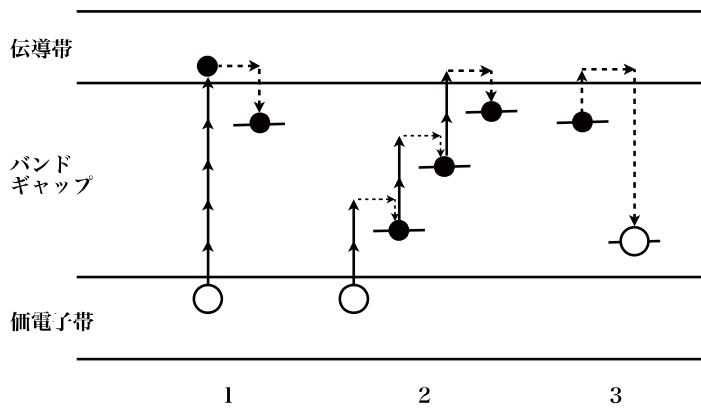


図6 励起プロセスの模式図。1は、多光子吸収により励起された電子がトラップされるプロセスを示す。2は、多光子吸収を含むマルチリアクションにより励起された電子がトラップされるプロセスを示す。3は、1または2により励起されトラップされている電子が、熱刺激を受けて正孔と再結合するプロセスで、この再結合の際に蛍光（TL）を発する。

は、多数の格子欠陥が存在していると考えられることから、本研究において観測されたTL発光は、図6の2に示すように、多光子吸収による励起と、結晶格子中に存在する欠陥との相乗効果によりマルチリアクションによる励起プロセスを経ると推察される。ただし、このことについては、さらに詳細な研究を行う必要がある。なお、3のプロセスはトラップされた電子が正孔と再結合する過程を示しており、その再結合の際に蓄えていたエネルギーを放射することにより蛍光を発する。

4. 結論

波長780nm、レーザパルス幅250fs、出力1W、繰り返し周波数1kHzのフェムト秒レーザにより一次励起したCaF₂単結晶からのTLおよびTSEE放射を調べ、次のことがわかった。

- (1) 比較のために行ったX線照射の場合には、360K近傍での強いTLグローが観測された。UV照射の場合には微弱なTLグローを示した。両者とも、TSEEについては顕著なグローを示さなかった。
- (2) フェムト秒レーザによる熱加工を行った場合、TLおよびTSEEとも顕著なグローを示した。TLグローでは350K近傍に最強ピークを示した。また、強度は必ずしも対応していないが、350Kおよび440KではTLグローピーク温度とTSEEグローピークが対応している。また、500～670Kの温度範囲にある525K、550K、600K等のTLグローピークに対しては、600Kにピークをもつ幅広いTSEEが対応していると考えられ、TSEEはTL発光に伴うオージェ効果等によるものと考えられる。
- (3) フェムト秒レーザによる非熱加工試料についても、熱加工の場合に比べるとピーク強度は

低い、TLグローを示した。TSEEグローは微弱であった。

- (4) フェムト秒レーザー照射で生じるTL発光は、多光子吸収とマルチリアクションにより励起された電子が格子欠陥にトラップされることに起因すると推察される。

参考文献

1. 小原 實, 藤田雅之, 『フェムト秒レーザーとは』, 電気学会誌, 第122巻第11号, 2002, pp. 740-743.
2. 橋田昌樹, 『フェムト秒レーザー装置の現状フェムト秒レーザーへの産業界での期待』, 気学会誌, 第122巻第11号, 2002, pp. 749-753.
3. 鍋川康夫, 藤田雅之, 『フェムト秒レーザー装置の現状』, 電気学会誌, 第122巻第11号, 2002, pp. 754-758.
4. 藤田雅之, 橋田昌樹, 『フェムト秒レーザー加工』, *J. Plasma Fusion Res.* vol.81, Suppl., 2005, pp. 195-201.
5. Awata, S., T. Tanaka and Y. Fukuda, “Thermoluminescence and Thermally Stimulated Exoelectron Emission from CaF_2/CaO Dual Phase Doped with Lanthanide Oxides for UV-ray Irradiation” *physica status solidi (a)*, vol. 174 (2), 1999, pp. 541-549.
6. Yonesaki, Y., K. Miura, R. Araki, K. Fujita and K. Hirao, “Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, 2005, pp. 885-892.
7. Miura, K., Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira and K. Hirao, “Formation of Si structure in glass with a femtosecond laser” *Appl. Phys. A*, vol. 93, 2008, pp. 183-188.
8. Sakakura, M., M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura and K. Hirao, “Thermal and shock induced modification inside a silica glass by focused femtosecond laser pulse” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, 2011, pp. 023503-1-8.
9. Görling, C., U. Leinhos and K. Mann, “Self-trapped exciton luminescence and repetition rate dependence of two-photon absorption in CaF_2 at 193 nm” *Optics Communications*, vol. 216, 2003, pp. 369-378.
10. Görling, C., U. Leinhos and K. Mann, “Surface and bulk absorption in CaF_2 at 193 and 157 nm” *Optics Communications*, vol. 249, 2005, pp. 319-328.
11. Tsujibayashi, T., K. Toyoda, S. Sakuragi, M. Kamada and M. Itoh, “Spectral profile of the two-photon absorption coefficients in CaF_2 and BaF_2 ” *Appl. Phys. Lett.*, vol.80 (16), 2002, pp. 2883-2885.
12. Pearl, S., N. Rotenberg and H. M. van Driel, “Three photon absorption in silicon for 2300-3300 nm” *Appl. Phys. Lett.*, VOL. 93, 2008, PP. 131102-1-3.
13. Hwang, D. J. and C. P. Grigoropoulos, “Efficiency of silicon micromachining by femtosecond laser pulses in ambient air” *J. Appl. Phys.*, vol.99, 2006, pp. 083101-1-6.
14. Dai, D. C., S. J. Xu, S. L. Shi, M. H. Xie and C. M. Che, “Efficient multiphoton-absorption-induced luminescence in singlecrystalline ZnO at room temperature” *OPTICS LETTERS*, vol. 30 (24), 2005, pp. 3377-3379.